

• DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013774639

WPI Acc No: 2001-258850/ 200127

Adhesive system is useful in dental applications for bonding cat ionically curable filler materials to teeth and contain a radical initiator and a radically polymerizable, acid functionalized monomer.

Patent Assignee: ESPE DENTAL AG (ESPE-N); 3M ESPE DENTAL AG (MINN ); 3M ESPE AG (MINN )

Inventor: GRUPP H M; GUGGENBERGER R; LUCHTERHANDT T

Number of Countries: 095 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19937092	A1	20010208	DE 199037092	A	19990806	200127 B
WO 200110389	A1	20010215	WO 2000EP7323	A	20000728	200127
AU 200069883	A	20010305	AU 200069883	A	20000728	200130
EP 1206235	A1	20020522	EP 2000958316	A	20000728	200241
			WO 2000EP7323	A	20000728	
CN 1368872	A	20020911	CN 2000811327	A	20000728	200282
JP 2003519094	W	20030617	WO 2000EP7323	A	20000728	200349
			JP 2001514914	A	20000728	
EP 1206235	B1	20040929	EP 2000958316	A	20000728	200464
			WO 2000EP7323	A	20000728	
DE 50008023	G	20041104	DE 8023	A	20000728	200474
			EP 2000958316	A	20000728	
			WO 2000EP7323	A	20000728	
US 6835271	B1	20041228	WO 2000EP7323	A	20000728	200502
			US 200248848	A	20020405	

Priority Applications (No Type Date): DE 199037092 A 19990806

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19937092 A1 7 A61K-006/08

WO 200110389 A1 G A61K-006/00

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU 200069883 A A61K-006/00 Based on patent WO 200110389

EP 1206235 A1 G A61K-006/00 Based on patent WO 200110389

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

CN 1368872 A A61K-006/00

JP 2003519094 W 27 A61K-006/00 Based on patent WO 200110389

EP 1206235 B1 G A61K-006/00 Based on patent WO 200110389

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

DE 50008023 G A61K-006/00 Based on patent EP 1206235  
Based on patent WO 200110389

US 6835271 B1 A61K-006/00 Based on patent WO 200110389

Abstract (Basic): DE 19937092 A1

NOVELTY - The use of a radically polymerizable adhesive system (I), that contains up to 30 wt.% water, for the bonding of materials that are only or also cat ionically polymerizable, onto water-containing hard tissue is claimed.

The adhesive (I) contains:

- (A) a radical initiator; and
- (B) a radically polymerizable monomer containing acid functional groups or groups that can form acids.

USE - The adhesive system (I) is useful in dental applications for bonding cat ionically curable filler material to teeth.

ADVANTAGE - The adhesive system (I) has improved adhesive strength.

pp; 7 DwgNo 0/0



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 37 092 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 199 37 092.3  
⑳ Anmeldetag: 6. 8. 1999  
㉑ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 6/08**  
C 09 J 11/00  
C 09 J 201/00  
C 09 J 4/00  
C 09 J 163/00  
C 08 F 2/00  
C 08 G 65/02  
C 08 J 3/00

**DE 199 37 092 A 1**

⑦① Anmelder:  
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Abitz & Partner, 81679 München

⑦② Erfinder:  
Luchterhandt, Thomas, Dr., 82152 Krailling, DE;  
Grupp, Hendrik M., Dipl.-Ing., 82205 Gilching, DE;  
Guggenberger, Rainer, Dr., 82211 Herrsching, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 08 316 A1  
DE 196 08 313 A1  
US 42 51 565  
WO 99 34 766 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Adhäsivsysteme I

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Adhäsivsystemen, die radikalisch polymerisierbar sind und nicht mehr als 30 Gew.-% Wasser enthalten und zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe verwendet werden. Die Adhäsivsysteme enthalten mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und eine Komponente ii), die radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktional sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, sowie ggf. übliche Zusatzstoffe.

**DE 199 37 092 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft Adhäsivsysteme zur Befestigung von nur oder auch kationisch polymerisierbaren Materialien.

5 In polymerisierbaren Dentalmassen wurden bislang vorwiegend Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]-propan (Bis-GMA) [US-A-3 066 112]. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-A-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Dentalmassen ist aber der durch die Polymerisation auftretende hohe Volumenschumpf. Dieser kann beispielsweise durch den Einsatz von ringöffnenden Monomeren, wie zum Beispiel den kationisch härtenden Epoxiden, minimiert werden.

Über kationisch härtbare Epoxidmassen für dentale Anwendungen ist nur wenig bekannt. Das Patent US-A-5 556 896 beschreibt epoxidhaltige Massen, die notwendigerweise als schrumpfkompensierende Monomere Spiroorthocarbonate enthalten müssen. Bowen beschreibt eine Masse, enthaltend Quarzsand und ein aliphatisches Diepoxid (Bisphenol-A-diglycidylether), die im ausgehärteten Zustand angeblich gute Stabilität im Mundmilieu aufweist [J. Dent. Res. 35, 1956, 360-379]. Die Fa. Ciba beschreibt im Patent AT-A-204 687 Epoxid-Dentalmassen auf Basis von Bisphenol-A, die mittels Lewis-Säure-Katalysatoren ausgehärtet werden. Die Schriften DE-A-196 48 283, WO/96113538 und WO/95/30402 beschreiben ebenfalls polymerisierbare Dentalmassen auf Basis von Epoxiden und deren Verwendung.

Obwohl es umfangreiche Erfahrungen mit Epoxiden und cycloaliphatischen Epoxiden gibt (US-A-2 716 123, US-A-2 750 395, US-A-2 863 881, US-A-3 187 018), sind solche Monomere und daraus formulierte kationisch polymerisierbare Massen mit den für dentale Anwendungen notwendigen Eigenschaften zu keinem Zeitpunkt kommerziell verfügbar gewesen.

25 Ursache dafür ist die Tatsache, daß die Aushärtung dieser kationisch polymerisierenden Massen durch Wasser inhibiert wird und die Zahnhartsubstanz, beispielsweise im Dentin, ca. 11 bis 16 Gewichtsprozent Wasser enthält (G.-H. Schumacher et al., Anatomie und Biochemie der Zähne, Gustav Fischer Verlag, 1990, 4. Auflage). So ist es leicht zu erklären, daß beispielsweise Formulierungen von dentalen Füllungsmaterialien auf Epoxidbasis keine Eigenhaftung auf Dentin zeigen können und so die Verwendung solcher Materialien nicht möglich war.

30 Zur Befestigung von dentalen Füllungsmaterialien auf (Meth-)Acrylatbasis – also radikalisch härtenden Systemen – werden sog. Adhäsivsysteme verwendet.

Die Qualität dieser Adhäsivsysteme spiegelt sich in den folgenden Kriterien wieder:

- Vollständige Haftung an der Zahnhartsubstanz ohne Fehlstellen ("Versiegelung"),
- 35 – Vollständige Haftung an dem Füllungsmaterial,
- Dauerhafter Verbund.

Da die Polymerisation von (Meth-)Acrylatssystemen aber über einen radikalischen Mechanismus abläuft, ist eine Haftung von kationisch polymerisierenden Zahnmaterialien auf solchen Adhäsivsystemen nicht zu erwarten. Auf dem Markt 40 ist zu keiner Zeit ein dentales Adhäsivsystem für (auch) kationisch vernetzende Materialien kommerziell verfügbar gewesen.

Die DE-A-197 43 564 beschreibt zwar strahlenhärtbare Haftvermittler – sog. Primer – Zusammensetzungen auf der Basis von lösungsmittelfreien, kationisch und/oder radikalisch härtbaren Vernetzungssystemen, doch werden diese nur zur Beschichtung von wasserfreien Materialien, beispielsweise Kunststoffen, wie Polyvinylidenchlorid (PVC) oder Silikon, verwendet.

45 Die WO/98/470 46 beschreibt photopolymerisierbare Mischungen auf Epoxidbasis, enthaltend ein Epoxidharz, ein Iodoniumsalz, ein im sichtbaren Licht sensibles Übertragungsmolekül und einen Elektronendonator und deren Verwendung als dentales Adhäsivsystem. Es zeigt sich jedoch, daß mit solchen Mischungen auf der Zahnhartsubstanz keine Haftung zu kationisch härtenden Mischungen zu erzielen ist (siehe Vergleichsmischungen 1-3 im Beispielteil der vorliegenden 50 Anmeldung).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Methoden zur Verfügung zu stellen, um nur kationisch vernetzende Materialien oder radikalisch und kationisch vernetzende Materialien auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie beispielsweise Zahn, zur Haftung zu bringen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Verwendung von Adhäsivsystemen, die radikalisch polymerisierbar sind und nicht mehr als 30%, vorzugsweise nicht mehr als 20% und in ganz bevorzugter Weise nicht mehr als 15% 55 Wasser enthalten, zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, dadurch gekennzeichnet, daß das Adhäsivsystem mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und eine Komponente ii), die radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionsell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können.

60 Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei der Verwendung von radikalisch polymerisierenden Adhäsivsystemen und kationisch polymerisierbaren Dentalmaterialien eine gute Haftung auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, wie Zahnhartsubstanz, erzielt werden kann, obwohl zwei völlig unterschiedliche Polymerisationsarten vorliegen.

Im Folgenden wird die Erfindung näher beschrieben.

Die adhäsive Mischung, welche die beschriebenen Vorteile bei erfindungsgemäßer Verwendung aufweist, enthält als 65 Bestandteil i) vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 7 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% eines Initiatorsystems, das befähigt ist eine radikalische Polymerisation zu starten und als Bestandteil ii) vorzugsweise 90 bis 99,99 Gew.-%, insbesondere 93 bis 99,90 Gew.-% und besonders bevorzugt 95 bis 99,90 Gew.-% des radikalisch polymerisierbaren Materials.

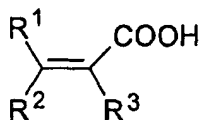
Die radikalbildenden Initiatoren, welche als Komponente i) in den Mischungen enthalten sein können, sind in der Literatur beschrieben (z. B. J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1995 oder auch J.-P. Fouassier, J. F. Rabek (Hrsg.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York, 1993). Sie können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen sein, wie beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Aktivatoren, wie z. B. tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann. 5

Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin, Peroxid/Barbitursäurederivate oder Peroxid/Säuren. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z. B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt. 10

Als Komponente ii) können die üblichen, in radikalisch härtenden Dentalmaterialien verwendeten Monomere eingesetzt werden, wobei die Komponente ii) 3 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierbare Monomere enthalten muß, die säurefunktionell sind, oder solche Gruppen enthalten, die mit Wasser Säuren bilden können, wie beispielsweise Säurechloride oder Anhydride, wobei mit Säuren Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, mit folgenden Resten gemeint sind: C<sub>1</sub>-bis C<sub>25</sub>- Alkyl- oder -Cycloalkylreste ggf. mit N, O, S, Si, P oder Halogen substituiert, aromatische C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Reste oder heterocyclische C<sub>3</sub> bis C<sub>12</sub>-Reste mit N, O, S, P und ggf. mit Halogen substituiert. Genauso können Säuren, wie z. B. die 4-Methacryloxy-ethyltrimellitsäure oder ihre Anhydride (Takeyama, M. et al., J. Jap. Soc. f. Dent. App. A. Mat. 19, 179 (1978)) oder die Umsetzungsprodukte von Trimellitsäurechloridanhydrid mit aminischen, thiolischen oder hydroxyli- 15 20

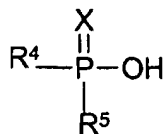
schischen (Meth-)Acrylsäureestern, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylenmethacrylat (HEMA) oder Methacroyloxy-ethyl-o-phthalat, verwendet werden. Andere bevorzugte Säuren sind ungesättigte organische Ester der Monofluorphosphorsäuren, wie sie beispielsweise in der US-A-3 997 504 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester von Säuren des Phosphors, die Chlor oder Brom direkt am Phosphor gebunden enthalten, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 058 483 beschrieben sind, ungesättigte organische Ester der Phosphorsäure, die als cyclische Pyrophosphate (Anhydride) vorliegen, wie sie beispielsweise in der DE-A-30 48 410 beschrieben sind und ungesättigte organische Ester von Phosphor- oder Phosphonsäuren, wie sie beispielsweise in den DE-A-27 11 234 und DE-A-31 50 285 beschrieben sind. Genauso bevorzugt sind die hydrolysestabilen, polymerisierbaren Acrylphosphonsäuren der DE-A-19 74 670 8. 25

Ganz besonders bevorzugt sind ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren der Formel: 30



in welcher bedeuten: 35

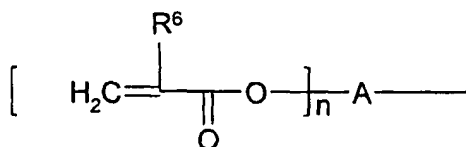
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Reste oder heterocyclische C<sub>3</sub> bis C<sub>12</sub>-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, sowie ethylenisch ungesättigte Phosphorsäureester folgender Formel: 40



in welcher bedeuten: 45

X = O, S;

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander H, OH, oder C<sub>1</sub> bis C<sub>25</sub>-Alkyl oder -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si, O, oder S, aromatische C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-, oder/und heterocyclische C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>-Reste, oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> auch unabhängig voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können, oder 50



wobei 55 60

R<sup>6</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet,

n eine ganze Zahl  $\geq 1$  ist und,

A ein zweiwertiger C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylen- oder Cycloalkylenrest, ggf. substituiert oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder ein aromatischer C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Rest, oder/und heterocyclischer C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>-Rest mit N, O, S oder P und ggf. substituiert mit Halogen, ist, 65

mit der Maßgabe daß der R<sup>6</sup> enthaltende Rest mindestens einmal vorhanden ist.

Typische Monomere bzw. Präpolymere, die nach dem Radikalkettenmechanismus aushärten und in Komponente ii)

zusätzlich vorhanden sein können, sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind z. B. allgemein ein- und multifunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglukolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch langkettige Monomere der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenyl-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-A-diacryl- und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-A-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-einheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans. Es können auch Gemische der genannten Monomeren verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivsysteme können auch Füllstoffe, Farbstoffe, Fließmodifikatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, ionenabgebende Substanzen, bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen, die Röntgenopazität erhöhende Verbindungen oder weitere Modifikatoren enthalten.

Als Füllstoffe sind beispielsweise Stoffe geeignet, wie sie in üblichen Dentalmaterialien verwendet werden, besonders bevorzugt Quarz, Aerosile, hochdisperse Kieselsäuren, organische Füllstoffe oder Glas oder Mischungen dieser Stoffe oder auch solche wie sie in der DE-A-196 48 283 A1 (Seite 10, Zeile 48-59) beschrieben sind.

Bei den ionenabgebenden Substanzen sind solche bevorzugt, die die Freisetzung von Fluoridionen ermöglichen, wie beispielsweise Fluoridsalze der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie z. B. Natriumfluorid oder Calciumfluorid, oder komplexe Fluoridsalze, wie z. B. KZnF<sub>3</sub>, oder wie sie in der EP-A-0 717 977 beschrieben werden, Fluorid abgebende Gläser, sowie Mischungen dieser Fluoridionenquellen.

Als bakterizid oder antibiotisch wirksame Substanzen können beispielsweise Chlorhexidin, Pyridiniumsalze oder die üblichen pharmazeutischen Substanzen, wie beispielsweise  $\beta$ -Lactamantibiotika (Penicilline), Cephalosporine, Tetracycline, Ansamycine, Kanamycine, Chloramphenicol, Fosfomycin, antibakterielle Makrolide, Polypeptid-Antibiotika, Chemotherapeutika, wie Sulfonamide, insbesondere Taurolidin, Dihydrofolatreduktase-Hemmstoffe, Nitrofurantinderivate oder Gyrasehemmer, verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Adhäsivmischungen können auch Verdünnungsmittel enthalten, bevorzugt Lösungsmittel wie Dialkylketone (z. B. Aceton, Methyläthylketon), Acetylaceton oder Alkohole (z. B. Ethanol, Propanol) oder auch dünnfließende polymerisierbare Substanzen wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Außerdem können zusätzlich nicht polymerisierbare Säuren enthalten sein, vorzugsweise eine Carbonsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Schwefelsäure, Sulfinsäure, Sulfensäure, Mineralsäure, Lewissäure oder Komplexsäure.

Enthalten die adhäsiven Mischungen über die Komponenten i) und ii) hinaus Zusatzstoffe, so können diese in den Mengen von 0,1 Gew.-% bis 85 Gew.-% einzeln oder gemischt vorhanden sein, wobei die Mischung so zubereitet werden, daß sie sich mit den Komponenten i) und ii) insgesamt zu 100 Gew.-% ergänzen.

Im folgenden wird die Endung anhand von Beispielen näher beschrieben, wobei diese als Ausführungsbeispiele und in keiner Weise limitierend zu verstehen sind.

#### Haftmessung an Rinderzähnen durch adhäsive Befestigung eines Füllungsmaterials

Die Überprüfung des Haftverbundes erfolgte durch einen Haftabzugsversuch an Rinderzähnen. Pro Versuch wurden 5 frisch extrahierte Rinderzähne mittels Schleifpapier soweit abgeschliffen, daß eine ausreichend große freiliegende Dentinfläche entstand. Auf diese Flächen wurden jeweils Wachsplättchen mit einem ausgestanzten Loch von 6 mm geklebt, um eine standardisierte Haftfläche zu erhalten. Die weitere Behandlung der Prüffläche und das Auftragen der Adhäsivmischung erfolgte jeweils so, wie es bei den Herstellungsbeispielen angegeben ist.

#### Herstellung eines kationisch härtenden Füllungsmaterials

In einem Dreifingerknetter werden die folgenden Bestandteile zu einer homogenen Paste geknetet. Man verwendet auf 100 g Paste:

- 75,000 Gew.-% (75,000 g) Quarz (mittlere Korngröße 0,9  $\mu$ m, wurde mit 5 Gew.-% Glycidylxypropyltrimethoxysilan silanisiert);
- 0,525 Gew.-% (0,525 g) 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl-iodoniumtetrakis-(penta-fluorophenyl)borat;
- 0,223 Gew.-% (0,223 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,001 Gew.-% (0,001 g) 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 3,4-Epoxy-cyclohexyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat;
- 12,125 Gew.-% (12,125 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxy-cyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan.

#### Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

- 29,300 Gew.-% (2,930 g) 2-Hydroxyethyl-methacrylat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,900 Gew.-% (0,090 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 68,600 Gew.-% (6,860 g) 4-Methacryloxyethyltrimellitsäure (Gem. US 4 148 988).

5

## Herstellung der erfindungsgemäßen Adhäsivmischung 2

Zur Herstellung von 10 g der Adhäsivmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

10

- 19,600 Gew.-% (1,960 g) 2-Hydroxyethylmethacrylat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 1,200 Gew.-% (0,120 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,900 Gew.-% (0,090 g) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (Fa. Merck, Darmstadt);
- 78,300 Gew.-% (7,830 g) Methacryloyl-oxydecyl-phosphat.

15

## Herstellung der Vergleichsmischung 1

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 1 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

20

- 97,300 Gew.-% (9,730 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,0 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalm);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

25

## Herstellung der Vergleichsmischung 2

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 2 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

30

- 97,300 Gew.-% (9,730 g) 3,4-Epoxy-cyclohexyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat;
- 2,0 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalm);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

35

## Herstellung der Vergleichsmischung 3

Zur Herstellung von 10 g der Vergleichsmischung 3 werden die folgenden Bestandteile intensiv miteinander vermischt:

40

- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat;
- 48,650 Gew.-% (4,865 g) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan;
- 2,000 Gew.-% (0,200 g) Rhodorsil PI 2074 (Fa. Rhone Poulenc, Iodoniumsalm);
- 0,500 Gew.-% (0,050 g) Campherchinon (Fa. Merck, Darmstadt);
- 0,200 Gew.-% (0,020 g) BEDB (Fa. Lambson);

50

## Vorgehensweise

Die Prüffläche wurde in Anlehnung an das praxisübliche Vorgehen mittels einer üblichen Phosphorsäurelösung (Ätzelgel Minitip®, Fa. ESPE Dental AG, Seefeld) für 20 Sekunden angeätzt und anschließend mit Wasser abgespült. Auf die derart vorbereiteten Dentinflächen wurde eine zur vollständigen Benetzung der Prüfoberfläche ausreichende Menge der Versuchsmischungen mit einem Microbrush 20 sec. lang eingearbeitet, kurz mit Druckluft verblasen und mittels eines Lichtpolymerisationsgerätes (Elipar Highlight®, Fa. ESPE) für 20 Sekunden, polymerisiert. Anschließend wurde das kationisch härtende Füllungsmaterial, dessen Herstellung oben beschrieben ist, die Aussparungen der Wachsplättchen eingebracht und durch 40 sec. Belichtung auspolymerisiert. Das Wachsplättchen wurde entfernt und die Prüfkörper 24 h bei 36°C und 100% Luftfeuchtigkeit gelagert. Dann wurden die Prüfkörper in einem Zugversuch (Zwick Universalprüfmaschine) abgezogen.

55

60

Die dabei ermittelten Haftwerte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

65

Tabelle 1

Haftung der in den Beispielen beschriebenen Adhäsivmischungen

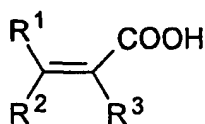
5	Adhäsivmischung	Dentinhaftung [MPa]*
10		
	Adhäsivmischung 1	3,3
15	Adhäsivmischung 2	4,2
	Pertac Universal Bond (Fa. ESPE)	2,6
20	Prime & Bond NT (Fa. Dentsply)	1,9
25	Scotchbond Multi Purpose Plus (3M)	2,1
	Vergleichsmischung 1	0,0
30	Vergleichsmischung 2	0,0
35	Vergleichsmischung 3	0,0

\* Mittelwert aus je 5 Messungen

## Patentansprüche

1. Verwendung eines Adhäsivsystems, das radikalisch polymerisierbar ist und nicht mehr als 30 Gew.-% Wasser enthält, zur Befestigung von Materialien, die nur oder auch kationisch polymerisierbar sind, auf Wasser enthaltenden Hartgewebe, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adhäsivsystem mindestens eine Komponente i), die befähigt ist, eine radikalische Reaktion zu starten, und eine Komponente ii), die radikalisch polymerisierbare Monomere enthält, die säurefunktionsell sind oder Gruppen enthalten, die Säuren bilden können, enthält.
2. Verwendung von Adhäsivsystemen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente i) in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.-%, und die Komponente ii) in Anteilen von 90,00 bis 99,99 Gew.-% vorliegt.
3. Verwendung von Adhäsivsystemen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien Dentalmaterialien sind und das Hartgewebe Zahn ist.
4. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Adhäsivsystem als Komponente ii) eine einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte organische Säure oder deren Anhydrid oder deren Säurechlorid enthält.
5. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls zusätzlich folgende Komponenten enthalten sind:
  - iii) ein weiterer radikalischer und/oder kationischer Polymerisationsinitiator;
  - iv) ein Verdünner vorzugsweise ein in Adhäsivmischungen übliches organisches Lösungsmittel oder eine dünnfließende Verbindung, die radikalisch polymerisierbare Gruppen;
  - 50 v) ein Füllstoff, wie er in üblichen Dentalmaterialien verwendet wird;
  - vi) eine Fluoridionenquelle
  - vii) eine Säure, die keine Doppelbindung enthält;
  - viii) ein bakterizid wirkendes Mittel oder übliches Antibiotika.
6. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung durch Zufuhr von elektromagnetischer Strahlung polymerisiert wird, vorzugsweise durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 350 bis 1000 nm.
7. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente ii) eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure der folgenden Formel:



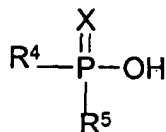


5

in welcher bedeuten:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1\text{-bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder -Cycloalkylreste, ggf. substituiert mit N, O, S, Si, P oder Halogen, oder aromatische C}_6\text{ bis C}_{12}\text{-Reste oder heterocyclische C}_3\text{ bis C}_{12}\text{-Reste mit N, O, S, P und ggf. substituiert mit Halogen, oder ein ethylenisch ungesättigter Phosphorsäureester der folgenden Formel enthält:}$

10



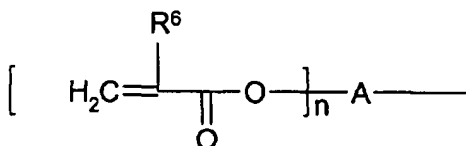
15

in welcher bedeuten:

$\text{X} = \text{O, S};$

$\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander  $\text{H, OH, oder C}_1\text{ bis C}_{25}\text{-Alkyl oder -Cycloalkyl, ggf. substituiert oder verbrückt mit Heteroatomen wie N, Halogen, Si, O, oder S. aromatische C}_6\text{ bis C}_{12}\text{-, oder/und heterocyclische C}_4\text{ bis C}_{12}\text{-Reste, oder substituiert mit Acrylsäureestern, wobei die Reste R}^4\text{ und R}^5\text{ auch unabhängig voneinander über O an den Phosphor gebunden sein können, oder}$

20



25

wobei

30

$\text{R}^6$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{- bis C}_6\text{-Alkyl}$  bedeutet,

$n$  eine ganze Zahl  $\geq 1$  ist und,

$\text{A}$  ein zweiwertiger  $\text{C}_1\text{- bis C}_{25}\text{-Alkyl- oder Cycloalkylrest ggf. substituiert oder verbrückt mit N, O, S, Si, P oder Halogen oder ein aromatischer C}_6\text{ bis C}_{12}\text{-Rest, oder/und heterocyclischer C}_4\text{ bis C}_{12}\text{-Rest mit N, O, S, oder P und ggf. substituiert mit Halogen, ist, mit der Maßgabe, daß der R}^6\text{ enthaltene Rest mindestens einmal vorhanden ist.}$

35

8. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung verwendet wird, bestehend aus:

Komponente i)

Komponente ii)

40

eine beliebige Mischung der Komponenten iii) bis viii), wobei mindestens eine dieser Komponenten enthalten sein muß.

9. Verwendung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar nach dem Aufbringen der Mischung auf die Zahnhartsubstanz mit nur oder auch kationisch polymerisierbarem Material überschichtet wird.

45

50

55

60

65

1. 2. 3. 4.

- Leerseite -